

Publication number: 47034836

Date of publication of application: 22.11.72

Application number: 46023242

Date of filing: 12.04.71

Applicant: Kanegafuchi Kagaku kogyo Kabushiki Kaisha

Inventor: Saito kazuo, Tuzuki minoru, Matuba kuniyoshi

Title of the Invention: Vinyl chloride-based resin composition

Purpose: To obtain the subject composition good in enhancing gelation speed, and providing composition having superb processability.

Constitution: The objective vinyl chloride-based resin composition is obtained in which (A) 100 weight parts of polyvinyl chloride or a copolymer of monomers capable of being copolymerized with vinyl chloride and containing at least 80 weight % of vinyl chloride or a post-chlorinated polyvinyl chloride and (B) 50-99 weight parts of a monomer mixture consisting of methyl methacrylate superior in amount, acrylates and/or methacrylates other than methyl methacrylate inferior in amount, and less than 20 weight % in amount of the total amounts of the monomer mixture of a monomer capable of being copolymerized with the above monomers are first emulsion-polymerized to produce a latex, and in the presence of said latex, 50-1 weight parts of methyl methacrylate inferior in amount, acrylates and/or methacrylates other than methyl methacrylate superior in amount, and less than 20 weight % in amount of the total amounts of the monomer mixture of a monomer capable of being copolymerized with the above monomers are are polymerized to obtain 0.1-100 weight parts of a multi-stage copolymer.



(2000円)

特許庁長官

特

許

願

特許法第38条第1項  
の規定による特許出願  
(2)

昭和46年4月12日

②特願昭46-23242

①特開昭47-34836

④公開昭47.(1972)11.22 (全10頁)

審査請求 無

⑤日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

⑤2日本分類

庁内整理番号

7016 48  
6348 45  
6348 45  
6348 45  
6653 45

250C121,8  
26B1E162,1  
26B1E162,21  
26B1E162,2  
26B1A10

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物
2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨 2
3. 発明者
- 住所 神戸市兵庫区吉田町1丁目32番地
- 氏名 藤 井 隆 彦 (他2名)
4. 特許出願人
- 郵便番号 530
- 住所 大阪市北区中之島3丁目3番地
- 氏名 株式会社 旭硝子 (094) 旭硝子化学工業株式会社
- 代表者 井 上 徳 雄
5. 代理人
- 郵便番号 530
- 住所 大阪市北区中之島3丁目3番地
- 氏名 旭硝子化学工業株式会社内 (6932) 井上 徳 雄 (他1名)

方式 ①  
審査

- 明 細 書
1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物
2. 特許請求の範囲

1.(A)ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80% (重量部、以下同じ)の塩化ビニルが含まれるこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後述の塩化ビニル100部(重量部、以下同じ)と、(B)メタクリル酸メチル(C)の優位置と、アクリル酸エステルおよび、またはメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)(D)の劣位置、さらにa、bと共重合可能な他種の単量体(e)の単量体a、b、c合計の20%以下量とからなる単量体混合物(f)の50~99部をまず乳化重合し、その生成重合体ラツクスの存在下に、メタクリル酸メチル(a)の劣位置と、アクリル酸エステルおよび、またはメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)(D)の劣位置、およびa、bと共

重合可能な他種の単量体(e)のa、b、c合計の20%以下量とからなる単量体混合物(f)の50~100部を添加重合させて得られる二重合化合物の0.1~100部を添加混合してなる加工性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2.(A)ポリ塩化ビニル或は、少なくとも80%の塩化ビニルが含まれるこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後述の塩化ビニル100部と、(B)メタクリル酸メチル(C)の優位置と、アクリル酸エステルおよび、またはメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)(D)の劣位置と、さらにa、bと共重合可能な他種の単量体(e)のa、b、c合計の20%以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体(f)の50~99部と、メタクリル酸メチル(a)の劣位置と、アクリル酸エステルおよび、またはメタクリル酸エステル(メタクリル酸メチルを除く)(D)

の優位置と、さらに a'、b' と共重合可能な他種の単量体 (d') の単量体 a'、b'、c' 合計の 20% 以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体 (D) 50 乃至 1 部とをラテックス状態で混合した後凝集させて得られた重合体混合物の 0.1 ~ 100 部を添加混合してなる加工性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、加工性物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。詳しくは (A) 塩化ビニル系樹脂と、(B) メタクリル酸メチル (a) を一方の成分とし、メタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) およびアクリル酸エステル (b) を他方の成分とし、(a) の優位置と (b) の劣位置、および (a) の劣位置と (b) の優位置からなる 2 種類の共重合物とを主要な成分として含む塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

-3-

合した場合には、その物理的性質が大きく変化してしまう。またポリ塩化ビニルに他の樹脂様物を混合するものの多くは、ポリ塩化ビニルの熔融粘度を低下させ、よつて加工温度を低下させようとを要点としているが、これらのものは、見掛け上はポリ塩化ビニルの流動性を向上させるけれども流動によつて混練エネルギーが消費されるためにポリ塩化ビニルのゲル化が不十分に終つてしまつたがつて見掛け上透明な状態の製品となつても、その物理的性質は、充分にゲル化されたポリ塩化ビニルに比べ劣ることになる。他方、ポリ塩化ビニルの熔融粘度を上昇させようとする樹脂様物も知られているが、これらは少量の使用によつても未ゲル化物 (フイツシュ・アイとも呼ばれる) を残し、製品外観を損つてしまう。

塩化ビニル系樹脂の本来持つている長所といえ、諸性質を変えず、かつてきうれば製品の表面状

ポリ塩化ビニルは、物理的性質、化学的性質に優れているため広く使用されているが、加工温度が熱分解温度に近く、しかも熔融状態になるまでの時間が長いために、加工が難しいという欠点を持つている。また押出成形などによる製品の表面状態が良くない場合が多く、カレンダー加工などによる熔融物の混練状態と製品の 2 次加工性などが良くないという欠点がある。

これらの欠点を克服しようとする多くの技術が知られている。その大要は、可塑剤の添加、塩化ビニルに他の単量体を共重合する、あるいはポリ塩化ビニルに他の樹脂様物を混合する等である。しかしこれらには、いずれも欠点がある。詳しくは、ポリ塩化ビニル固有の優れた物理的性質、化学的性質を保持したままで、加工性を充分向上することができないという点である。例えば、可塑剤の添加または塩化ビニルに他のモノマーを共重

-4-

合、2 次加工性等の欠点を克服して塩化ビニル系樹脂のゲル化を促進し、加工性の優れた組成物を提供することに本発明の意義がある。

本発明組成物は、1 (A) ポリ塩化ビニル或は、少なくとも 80% (重量%, 以下同じ) の塩化ビニルが含まれるこれと共重合可能な単量体との共重合体または後塩素化ポリ塩化ビニル 100 部 (重量部、以下同じ) と、(B) メタクリル酸メチル (a) の優位置と、アクリル酸エステルおよび、またはメタクリル酸エステル (メタクリル酸エステルを除く) (b) の劣位置と、さらに a、b と共重合可能な他種の単量体 (d') の単量体 a'、b'、c' 合計の 20% 以下量とからなる単量体混合物 (D) の 50 ~ 99 部をまず乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、メタクリル酸メチル (a) の劣位置と、アクリル酸エステルおよび、またはメタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) (b) の優位置

および a'、b' と共重合可能な他種の単量体 (c) の単量体 a'、b'、c' 合計の 20% 以下量とからなる単量体混合物 (II) の 50~1 部を添加重合させて得られる二段重合物の 0.1~100 部を添加混合してなる加工性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物

2. ポリ塩化ビニル或は、少なくとも 80% の塩化ビニルが含まれるこれと共重合可能な単量体との共重合体、または後塩素化ポリ塩化ビニルより 100 部と、(a) メタクリル酸メチル (a) の優位置とアクリル酸エステルおよび、またはメタクリル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) (b) の劣位置と、さらに a、b と共重合可能な他種の単量体 c の a、b、c 合計の 20% 以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体 (I) の 50~99 部と、メタクリル酸メチル (a) の劣位置と、アクリル酸エステルおよび、またはメタク

リル酸エステル (メタクリル酸メチルを除く) (b) の優位置と、さらに a'、b' と共重合可能な他種の単量体 (c) の a'、b'、c' 合計の 20% 以下量とからなる単量体混合物を乳化重合させて得られた共重合体 II の 50~1 部とを、ラテックス状態で混合した後、凝集させて得られた重合体混合物の 0.1~100 部を添加混合してなる加工性、物理特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物、を内容とする以下にその詳細を説明する。

本発明組成物の構成成分の一つである A 即ち塩化ビニル系樹脂としては、ポリ塩化ビニルまたは塩化ビニル 80% 以上とこれと共重合可能な単量体の一種または二種以上との共重合体、または後塩素化されたポリ塩化ビニルよりなる群から選ばれた重合物をいう。これらは単独で、または二種以上を併せ用いることができる。

本発明組成物の構成成分の他の一つである B を

-7-

得るには、以下の 2 種の方法が有効である。

(1) 優位置のメタクリル酸メチルを含む単量体混合物をまず乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、優位置のアクリル酸エステルおよび、またはメチルエステル以外のメタクリル酸エステルを含む単量体混合物を添加重合させる。(二段重合物)

(2) 乳化重合で得られた優位置のメタクリル酸メチルを含む共重合体と、乳化重合で得られた優位置のアクリル酸エステルおよび、またはメチルエステル以外のメタクリル酸エステルを含む共重合体とを、ラテックス状態で混合後凝固する(ラテックス状態での)重合体混合物)

上記以外の対照方法、例えば (1) B の構成全単量体を一括してランダム共重合させる通常の重合方法(ランダム共重合物)、(2) まず II の構成要素を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下

-8-

に I の構成要素を添加重合させる方法(逆二段重合物)、(3) 各々別々に乳化重合して得られた構成要素 I および II の共重合体ラテックスを凝固後、粉末状で混合する方法(粉末状混合物)、等はいずれも加工性、透明性に欠点を持っていた。

最終の塩化ビニル系樹脂組成物の中で重合物 B の微細組織構造がどのように影響しているのかは未だ詳細には不明であるが、軟化温度の高い優位置のメタクリル酸メチルを含む共重合体 (I) の微粒子の周囲に軟化温度が低く軟いアクリル酸エステル等を主成分とする共重合体 (II) が微粒子状で附層している状態のものが、塩化ビニル系樹脂と混合された時にゲル化時間を早くし、未ゲル化物を少なくす効果があると思われる。この間の事情は第 1 段、第 2 段に具体的実験結果で示される。

二段重合物またはラテックス状態での重合体混合物 B の構成要素 I および II の原料となるアクリ

ル酸エステルおよびメチルエステルを除くメタクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸クロロエチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸nブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸クロロエチル等が使用される。これらは単独で、または二種以上を併せ用いられる。最も好ましいものは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸nブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸nブチルを使用した場合である。

重合体Bを構成する構成要素IおよびIIに用いられるa、a'メタクリル酸メチル、b、b'アクリル酸エステルおよび、またはメチルエステルを除くメタクリル酸エステルの構成比を変更することなく、その一部をこれらと共重合する他種の単量

-11-

体に塩化ビニル系樹脂の組成および重合度とも関連があるが、0.4 g / 100 ccベンゼン溶液で30℃で測定した比粘度が0.1以上、好ましくは0.5以上が有利である。

ポリメタクリル酸メチルを塩化ビニル系樹脂と混練することはよく知られている。しかし、ポリメタクリル酸メチルはその軟化温度が高いために通常の塩化ビニル系樹脂の加工条件においては、分散が充分になされず、未ゲル化物を非常に多く残してしまふ。加工条件を強めてポリメタクリル酸メチルを分散させて未ゲル化物を失くすまで加工を続けると、塩化ビニル系樹脂は熱劣化のため実用に向かなくなる。また、ポリメタクリル酸メチルの重合度を下げて、熱流動性を大きくしたものは、塩化ビニル系樹脂との混練で未ゲル化物の残存はなくなるけれども、塩化ビニル系樹脂の加工性を改良する効果はまったくなく、ゲル化促進

特許

特開昭47-34836 (4)

体o、o'で置き換えることは可能である。他種の単量体としては、本発明組成物の長所を減じないようにするため、各々の構成要素の20%以下量が含ましい。そのような単量体としては、例えば不飽和ニトリル（アクリロニトリル、メタクリロニトリル）、ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル）、および1分子中に2個以上の二重結合をもつ単量体類（モノ・ジ・およびトリエチレングリコールジメタクリル酸エステル）等である。これらは単独でまたは二種以上を併せ用いることができる。単量体c、c'はそれぞれ独立に位置しているため、これらの単量体は、cまたはc'として別個に使用することができ、使用しないことができる。

二段重合物または重合体混合物Bはある程度以上の重合度を持つている方が、塩化ビニル系樹脂と混合した場合、有利である。その重合度は、一

-12-

作用および製品の表面状態、2次加工性は改良されない。また、メタクリル酸メチルとアクリル酸エステルとのランダム共重合物を塩化ビニル系樹脂と混練することも知られているが、これはポリメタクリル酸エチルに比べ、軟化温度を低下させて、未ゲル化物の残存を失くそうとすることに要点があると思われるが、アクリル酸エステルの共重合量が少ないときには、塩化ビニル系樹脂との混練で未ゲル化物が残存し、アクリル酸エステルの量が多くなると、塩化ビニル系樹脂の透明性を低下させ、両方の性質を満足させない。

しかるに、本発明組成物中の重合体Bの構成要素Iを単独で使用して塩化ビニル系樹脂と混練した場合には、未ゲル化物の点で不利であるような組成であつたとしても、構成要素IIを共存させた二段重合物またはラテックス状態で混合された重合体混合物Bを塩化ビニル系樹脂と混練すると、

上記欠点が解消され、ゲル化時間が非常に早く、未ゲル化物がない、しかも透明性の良い組成物が得られる。また塩化ビニル系樹脂の持つている優れた物理的性質・化学的性質を低下させることがない。そして重合体Bの添加の結果製品の表面状態は滑かで光沢があり、2次加工において、例えば真空成形時に深絞りし易くなる等の有利な長所が具備される。構成要素IIのみを塩化ビニル系樹脂と混練すると、未ゲル化物はなくなるが、半透明ないし不透明な組成物しか得ることができず、またゲル化促進作用も劣る。二段重合物または重合体混合物Bは塩化ビニル系樹脂A 100部に対して、0.1~100部が用いられる事が適当である。Bが100部を超えると融解性、耐薬品性に劣り0.1部以下の場合には、優れた加工性を具備する事が実質的になくなるためである。

二段重合物または重合体混合物B中の構成要素

-15-

終組成物には、未ゲル化物が残存する。

塩化ビニル系樹脂Aと二段重合物または重合体混合物Bの混合の方法は一般に行われている方法に従い、制限はない。

二段重合物または重合体混合物Bの構成要素IおよびIIを得るために実施される乳化重合では、乳化剤は通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレドックス系の重合開始剤を使用することができる。重合度は重合温度および連鎖移動剤等を通常の方法で組み合わせることにより任意に調節される。

得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、または加えずに成形に使用することができる。

以下に発明の内容とその効果を実施例によつて示す。

-17-

IIが構成要素Iより優位量である場合には、塩化ビニル系樹脂組成物の透明性が低下するので望ましくない。

重合体Bの構成要素IIは、メタクリル酸メチル $\alpha'$ の劣位量と、アクリル酸エステルおよびメチルエステルを除くメタクリル酸エステルよりなる群から選ばれた単量体 $\beta'$ の優位量、および20%以下量の共重合可能な他種の単量体 $\alpha''$ とから構成されるが、塩化ビニル系樹脂Aおよび重合体Bの構成要素Iの両者に対し良い相溶性を持ち、かつその軟化温度が両者に比べかなり低いことが、未ゲル化物のない、かつゲル化促進性の優れた、ゲル化の程度の良い塩化ビニル系樹脂組成物を得るために有効であつて、構成要素IIの軟化温度を低く保つためにその構成成分中で $\alpha'$ が $\beta'$ より劣位量である必要がありそれが優位量になると、対照方法のランダム共重合物と同様な事になるため、最

-16-

#### 実施例1

攪拌機つき反応器に、あらかじめ水に溶解したドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2部および過硫酸アンモニウム0.1部を入れ、さらに水を加えて、水の全量を200部とする。空間部および水中の酸素を除去した後、攪拌しつつ内容物を60℃に昇温する。これにメタクリル酸メチル75部メタクリル酸nブチル10部よりなるモノマー混合物(Bの構成要素Iに該当する)を4時間15分の間に追加した。モノマー混合物の追加終了後も加熱攪拌を1時間続け重合を実質的に完結させた。さらにその後メタクリル酸メチル5部、アクリル酸エチル10部よりなるモノマー混合物(Bの構成要素IIに該当する)を45分の間に追加した。追加終了後も、そのまま1時間30分内容物を60℃に保ち、その後冷却した。重合転化率は99.5%であつた。このラテックスを食塩で塩析

-18-

凝固し、ろ過、水洗、乾燥して、二硫重合体 B に相当する、重合体試料 (1) 98 部を得た。この、重合体試料 (1) は、0.4 g / 100 cc ベンゼン溶液を 30℃ で、測定して得た比粘度は、1.65 であった。

同様な重合操作を行つて、対照試料として重合体試料 (2) ~ (4) を得た。ただし、重合体試料 (2) は、重合体試料 (1) の構成要素 I に該当するメタクリル酸メチル 88.24 部とメタクリル酸 n ブチル 11.76 部のみを共重合させたものであり、重合体試料 (3) は、重合体試料 (1) の構成要素 II に該当するメタクリル酸メチル 33.33 部と、アクリル酸エチル 66.67 部のみを共重合させたものである。重合体試料 (4) は、重合体試料 (1) を構成する全単量体を一括してランダム共重合させる通常の重合方法で重合したランダム共重合体である。

得られた試料は、ポリ塩化ビニル（平均重合度

660）100 部、オクチル錫メルカプチド系安定剤 1.5 部、大豆油のエポキシ化物 1.5 部、ステアリン酸ブチル 1 部および脂肪酸のポリグリコールエステル 0.5 部に重合体試料 5 部を混合して、以下の試験に供した。結果はまとめて第 1 表に示す。

第 1 表

重合体試料番号	本発明例		対 照 例	
	I の単量体構成要素 I を乳重合した後同一系内で II の単量体を重合		I と II を共重合する単量体を含むランダム共重合体	
重合体試料番号	(1)	(2)	(3)	(4)
重合体 B (I+II) を構成する単量体	75	88.24	0	(80)
重合体 B (I+II) を構成する単量体	10	11.76	0	(10)
重合体 B (I+II) を構成する単量体	5	0	88.88	
重合体 B (I+II) を構成する単量体	10	0	86.67	(10)
重合体 B 中の構成要素 I の割合 (%)	65	100	0	—
構成要素 II 中の A' の割合 (%)	88.88	—	88.00	—

加工性	未ゲル化物質	なし		かなりあり		なし	かなりあり	なし
		0.5	1.5	0.5	1.0			
透明性	ゲル化時間 (分)	0.5	1.5	0.5	1.0			4.0
	ゲル化の程度	1	1	2	1			4
	全光線透過率 (%)	80.0	81.5	2.5 (注1)	79.0			78.0
	値 (%)	2.5	2.5		2.5			4.5
加工性	単光線透過率 (%)	55.0	57.5	0	58.2			48.5
	T400 T600 (%)	78.0	80.0	0	78.0			88.0

(注 1) 透明板が白濁しているため、値の測定が不能

ことに「加工性」はブラバンター・プラスチックラフ試験機を使用し、55.0℃の試料を160℃のエキサー温度で加工試験を行つた。「ゲル化時間」は加工開始後混練抵抗値が最高を示す時間(分)を表わし、短かい程加工が容易で、ゲル化が早く、したがってゲル化促進性の良いことを意味する。また「未ゲル化物質」(フィッシュ・アイとも呼ばれるもの)は混練抵抗値が最高に達した後10分間混練を続け充分加工を行つた試料を取り出し、ロールにて0.3mm以下の厚みになるよう伸

ばしたシートを肉眼で判定した。「なし」は未ゲル化物質のないもの、「ほとんどなし」は未ゲル化物質のほとんどないもの、「あり」は未ゲル化物質が散在し、実用では問題となると思われるもの、「かなりあり」は未ゲル化物質が多く目立つものである。「ゲル化の程度」は未ゲル化物質判定時の混練物のゲル化の程度をその透明感で肉眼判定した。ゲル化が充分進んでいないポリ塩化ビニル組成分は内部に空洞があるため、充分な透明感が得られないからである。判定は、数字の小さい程ゲル化の程度が進んでいる。(以下、「加工性」については配合、測定方法、判定方法とも同一。)

また「透明性」については、150℃ロールにて5分間混練後、160℃にて15分間プレスを行い、3mm厚みの板を作成した。「全光線透過率」および「値」は、JIS K-6714に準じて測定した。「全光線透過率」は数字の大きい程

透明性の良いことを示し、「曇価」は数字の小さい程良い。「単波長透過率」は400mμおよび600mμの可視光線の透過率をそれぞれT400およびT600として、分光光度計にて測定した。特にメタクリル酸エステル系樹脂を塩化ビニル系樹脂と混合すると青つばいにごりを生ずることが多いが、そのにごりの程度はT400によつて判断することができる。T600の測定値は全光線透過率とはほぼ同じ傾向を示し、透明性を意味する。T400およびT600の値はそれぞれ数字の大きい程良好なことを示す。(以下「透明性」については配合、テストピース作成方法、測定方法、評価方法とも同一)

この結果より、本発明重合体試料(1)は、対照重合体試料(2)に比べ、未ゲル化物とゲル化時間に優れており、対照重合体試料(2)に比べ、ゲル化時間ゲル化の程度で優れ、透明性で非常に優れている

特開47-34536 (7)  
また本発明重合体試料(1)と同一モノマー組成であり、混合して、ランダム共重合された対照重合体試料(4)と比べて、未ゲル化物、ゲル化時間で優れかつ透明性でも良好である。また重合物Bを含まない組成物と比較すると、加工性、透明性、すべての点で非常に優れている。即ち、本発明重合体試料(1)を含むポリ塩化ビニル組成物は、加工性において、ゲル化時間の短かい、かつゲル化の程度の進んだ、未ゲル化物のないものを与え、その透明性は、曇価およびT400のにごりの少ない透明性の優れたものとなる。

#### 実施例2

重合物Bの調整方法により、塩化ビニル系樹脂と混合した場合にどのような差が現われるかを見るために、次のような試料を作成して、実施例1と同様な試験を行った。

(1)重合体試料(1)を実施例1で測定したデータを参

考データとした。この試料は一部にクラフトまたはブロック構造を持っていることが考えられる(二段重合物)

(a)重合体試料(2)および(3)のラテックス(各々の平均粒子径はほぼ1000Å)を、重合体試料(1)と同一組成になるように、85:15の割合でラテックスブレンドを行い、食塩にて全体を共沈殿させて後、水洗、乾燥させた。(ラテックス状態での)重合体混合物)

(b)対照試料として、重合体試料(2)および(3)のラテックスを別々に凝固、水洗、乾燥させ、ポリ塩化ビニルとほぼ同じ粒度分布とした微粉末を重合体試料(1)と同一組成となるように85:15の割合で粉末状で混合した。(粉末状混合物)

(c)対照試料として、重合体試料(1)と全体の構成単量体は同一とし、構成要素IとIIの順序を逆に重合させたものを試料とした。まず重合体試料(1)の

構成要素IIを乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にIを添加重合させた。凝固、水洗、乾燥して試料とした。(逆二段重合物)

上記(c)~(d)4点の試料は、粒子の大きさが、未ゲル化物に影響を与えることを考慮して、すべて使用したポリ塩化ビニルと粒度分布がほぼ同じになるように調整した。

結果はまとめて第2表に示す。

第2表

試料記号	本発明例				対照例
	(J)	(K)	(L)	(M)	
重合物Bの調整法の説明	Iの単量体を乳化重合した後、同一系内でIIの単量体を重合する。 (二段重合物)	I、IIを別々に乳化重合して、ラテックス状態で混合する。 (重合体混合物)	I、IIを別々に乳化重合して、粉末状態で混合する。 (粉末状混合物)	IIの単量体を乳化重合した後同一系内で、Iの単量体を重合する。 (逆二段重合物)	
重合物Bを構成する単量体	メタクリル酸メチル	75	75	75	75
重合物Bを構成する単量体	メタクリル酸nブチル	10	10	10	10
重合物Bを構成する単量体	メタクリル酸メチル	5	5	5	5
重合物Bを構成する単量体	メタクリル酸nブチル	10	10	10	10



聚 異 戊 二 烯 の 性 質	重合物B中の構成要素Iの割合 (%)		85	85	85	85
	構成要素II中のa'の割合 (%)		88.88	88.88	88.88	88.88
	加工性	未ゲル化物	なし	なし	かなりあり	かなりあり
		ゲル化時間 (分)	0.8	0.6	3.0	1.6
		ゲル化の程度	1	1	1	1
	透明性	全光透過率 (%)	80.0	79.8	76.8	77.0
		強度 (%)	9.6	9.8	8.5	8.0
		弾性率 (%)	55.0	58.4	50.0	50.8
		T <sub>600</sub> (%)	78.0	77.0	74.2	74.6

ようにして、重合物B中の構成要素Iの割合を変えて、重合体試料(6)~(8)を得た。実施例1と同様な試験を実施した。結果はまとめて第3表に示す。なお、実施例1で得た重合体試料(1)、(2)および(3)の結果を併記する。

第 3 表

重合体試料番号		(6)	(6)	(1)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
重合物B中の構成要素Iの割合 (%)	a'メタクリル酸メチル	80	80	75	75	80	88.88	87.5	88.88
	b'メタクリル酸エチル	5	10			10			
	c'メタクリル酸nブチル			10			11.70	9.5	11.5
	d'メタクリル酸エチル				10				
重合物B中の構成要素IIの割合 (%)	a''メタクリル酸メチル	1	4	5	5	10	20	28.57	28.85
	b''メタクリル酸エチル				10	10			
	c''メタクリル酸nブチル						40	28.85	28.85
	d''メタクリル酸エチル	4	8	10		10			
重合物B中の構成要素Iの割合 (%)		85	90	85	85	70	100	40	20
構成要素II中のa'の割合 (%)		20	40	88.88	88.88	88.88	—	88.88	88.88

この結果より、重合物Bを本発明の方法により調整したものは、対照例に比べて、特に未ゲル化物がない点と、ゲル化時間の短かい、即ちゲル化促進性の良い点で優れている。

すべての項目で最も好ましいものは、(4)の方法によるものである。

#### 実施例 3

実施例1と同様な操作を行い、二重重合物Bの構成要素IおよびIIの各単量体構成量は第3表の

加工性		未ゲル化物	ほとんどなし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
機械的性質	ゲル化時間 (分)	1.0	0.7	0.5	0.4	0.4	1.5	0.5	0.7	0.8
	ゲル化の程度	1	1	1	1	1	1	2	2	2
	全透過率 (%)	77.0	70.0	80.0	70.6	78.8	81.5	65.5	5.7	9.8
	強度 (%)	2.5	2.0	2.6	2.0	2.7	2.5	(注1)	(注1)	(注1)
透明性	弾性率 (%)	55.0	55.0	55.0	55.0	54.5	57.5	22.0	0	0
	T <sub>600</sub> (%)	78.0	78.0	78.0	77.7	78.4	80.0	45.0	0.5	0

(注1) 透明板が白濁しているため、強度の測定が不能

この結果より、重合物B中の構成要素IおよびIIの量は、構成要素Iとして50乃至99部、IIとして50乃至1部が透明性の点から望ましい。また、構成要素IおよびIIに使用されるアクリル酸エステルおよび、またはメチルエステルを除くメタクリル酸エステルb、b'は発明範囲内で互換できる。

#### 実施例 4

実施例1と同様な操作を行い、二重重合物Bの構成要素IおよびIIの各単量体構成量は、第4表のようにして、重合物B中の構成要素IIを検討した。即ち、構成要素IIのメタクリル酸メチルa'とアクリル酸エステルおよび、またはメチルエステルを除くメタクリル酸エステルb'の比率を変更させた。また、a、bおよび、a'、b'と共重合可能な他種の単量体c、c'をも検討した。これらは、重合体試料(11)~(14)として得た。実施例1と同様な試験を実施した。結果はまとめて第4表に示す。

第 4 表

重合体試料番号		(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
重合物B中の構成要素Iの割合 (%)	a'メタクリル酸メチル	75	75	75	75	75	75	75	75	80	75
	b'メタクリル酸エチル	5	10		5	5	5	5	5	5	5
	c'メタクリル酸nブチル			10							
	d'メタクリル酸エチル										
重合物B中の構成要素IIの割合 (%)	a''メタクリル酸メチル	7	5	5	5	5	7	30	15	7	
	b''メタクリル酸エチル				15						
	c''メタクリル酸nブチル	15		10		15	15		5	15	20
	d''メタクリル酸エチル		10								

重合物B中の構成要素Iの割合%	80	85	85	80	80	80	80	80	80	80
構成要素II中のAの割合%	20	25	25	25	25	25	25	100	75	0
加工性	未ゲル化	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	なし
ゲル化時間		0.6	0.4	0.5	0.5	0.6	0.5	2.3	1.8	0.3
ゲル化の程度		1	1	1	1	1	1	2	1	2
透光率%		70.0	78.0	78.8	81.5	78.3	77.6	80.0	78.1	89.7
色		9.4	2.7	2.9	3.4	2.6	2.8	8.1	2.7	7.4
単位長透過率T400		54.9	58.5	51.6	55.4	53.9	51.9	60.3	52.0	59.5
T800		77.6	78.4	78.1	79.7	77.0	77.0	76.9	56.0	70.8

対照重合体試料00および01は、構成要素II中のメタクリル酸メチルが多いため、ゲル化促進性に劣り、未ゲル化物を残す。また、対照重合体試料01は、構成要素Iのメタクリル酸メチルが少ないために透明性に劣る。対照重合体試料02は構成要素IIにメタクリル酸メチルを含まないために、ゲル化の程度が劣り、かつ透明性も低下する。しかるに本発明重合体試料においては、重合体試料03〜06において、アクリル酸エステルおよび

メチルエステルを除くメタクリル酸エステルを各種使用しても良好な加工性と透明性が保持される。また共重合可能な他種の単量体を使用した重合体試料04および05においても、本発明組成物の特徴を持っていることが明らかである。

実施例5

実施例1の方法で重合体試料(1)を作り、以下の加工試験を行った。対照試験として、重合体試料(1)を含まないものと比較した。  
①ポリ塩化ビニル(平均重合度1,040)100部および錫メルカプタド系安定剤3部およびステアリン酸ブチル1部に重合体試料(1)を10部混合し、140℃でロール混練を行ったところ、容易にロールへ巻き付き、透明なシートを得た。このシートは折り曲げてみても割れなかつた。重合体試料(1)を含まない組成物は140℃では、ロールへの巻き付きに時間がかかり、得られたシートは折り

曲げると必ず割れてゲル化の程度が不足であつた。充分な強さを持つシートを得るには、155℃のロール温度が必要であつた。

また、ポリ塩化ビニル(平均重合度2,500)を使用した場合にも、充分な強さを持つシートを得るためのロール温度は約15℃違いがあり、重合体試料(1)を含む組成物は加工温度を低下することができた。

②ポリ塩化ビニル(平均重合度760)を使用して、①の配合で重合体試料(1)を10部混合し、155℃ロール混練を5分間行い、0.5mm厚みのシートを得た。このシートは160℃に加温後、真空成形を行つたところ、深絞りが可能であつた。重合体試料(1)を含まない組成物は、真空成形で破れがひどく成形不能であつた。これらのシートを165℃にてプレスを行い、切削加工して得られたJIS2号ダンベル試験片の引張強度100mm

③、140℃における破断時の伸び率は、重合体試料(1)を含むものが、220%であるのに対し含まないものは65%であつた。

④ポリ塩化ビニル(平均重合度)87部および耐衝撃強化剤(メタクリル酸メチル-ブタジエンスチレン共重合樹脂：カネエースB-12、鐘淵化学工業製)18部およびオクチル錫メルカプタド系安定剤1.5部、大豆油のエポキシ化物1.5部ステアリン酸ブチル1部および脂肪酸のポリグリコールエステル0.5部に重合体試料(1)2部を混合し、ブロー成形の試験を実施した。重合体試料(1)を含むものは、ブロー成形の運転開始後5時間経過してもブローびんの外観に変化はなく、未ゲル化物のない、表面光沢の良好なびんが得られた。しかし重合体試料(1)を含まないものは、運転開始後約1時間で表面光沢のないびんとなつた。このことは、重合体試料(1)を含む本発明樹脂組成物は

長時間安定的な生産ができることを意味している  
 (c) 酢酸ビニル含量 8% の塩化ビニル-酢酸ビニル  
 共重合樹脂 (平均重合度 800) 100 部および  
 錫メルカプチド系安定剤 3 部およびステアリン酸  
 ブチル 1 部に重合体試料 (I) を 5 部混合し、ブラバ  
 ンダー・プラスチックにて加工性を判定したと  
 ころ、ゲル化時間は 0.1 分であつた。また混練さ  
 れたものは良くゲル化しており、未ゲル化物もな  
 かつた。重合体試料 (I) を含まないものは、ゲル化  
 時間が 1.0 分であり、混練されたものは、ゲル化  
 の程度が不充分であつた。

樹脂含量 66% の後塩素化されたポリ塩化ビニ  
 ル (平均重合度 800) 100 部および鉛系安定  
 剤 3 部および金属石鹸 3 部に重合体試料 (I) を 3 部  
 混合し、65 mmφ の押出機 (L/D 22、O.R. 3.  
 5) を使用して、中空パイプを押出した。この結  
 果、表面状態の良好な、よくゲル化の進んだパイ

プを得ることができた。重合体試料 (I) を含まない  
 ものは、パイプ表面に光沢のないかすれた部分の  
 多いかつ、でこぼこのあるものしか得られなかつ  
 た。本発明組成物は塩化ビニル系樹脂が後塩素化  
 ポリ塩化ビニルであつても、ゲル化を容易にする  
 ことがわかる。

特許出願人

鐘淵化学工業株式会社

代 理 人

弁理士 浅 野 真 一

同 市 村 彰 三

-35-

## 4. 添付書類の目録

- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 願 書 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書   | 1 通 |
| (3) 委 任 状   | 1 通 |

## 7. 前記以外の発明者、代理人

## (1) 発 明 者

神戸市兵庫区吉田町 1 丁目 32 番地

マツバ 繁 郎 美

ニシノミヤンシ 株式会社  
西宮市藤子ケ口町 8 の 32

サトウ 隆 一 雄

## (2) 代 理 人

大阪市北区中之島 3 丁目 3 番地

鐘淵化学工業株式会社内

(6509) 弁理士 市 村 彰 三

-36-